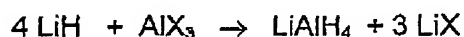


## Verfahren zur Herstellung von Lithiumaluminiumhydridlösungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumaluminiumhydridlösungen.

- 5 Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{LiAlH}_4$ ) wird industriell hergestellt durch Reaktion von Lithiumhydrid ( $\text{LiH}$ ) mit einem Aluminiumhalogenid ( $\text{AlX}_3$ ) nach der Methode von Schlesinger (Finholt, A.F., Bond, A.C. and Schlesinger H.I.J., JACS, 69, 1199 (1947)):

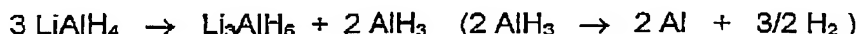


- 10 Dabei ist  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  oder  $\text{I}$ , wobei  $\text{Cl}$  am gebräuchlichsten ist. Als Lösungsmittel werden Ether verwendet. Kommerziell angebotene  $\text{LiAlH}_4$ -Lösungen enthalten aufgrund der damit verbundenen Explosionsgefahr in der Regel keinen Diethylether sondern werden als 10 %-ige Lösung in THF oder 15 %-ige Lösung in THF/Toluol bereitgestellt.

- 15 Um zu einer Lösung von  $\text{LiAlH}_4$  in THF zu gelangen, kann die Synthese in THF durchgeführt werden. Dies hat allerdings den Nachteil, dass zum einen die eingesetzten Aluminiumhalogenide (bevorzugt  $\text{AlCl}_3$ ) nur schlecht in THF löslich sind und zum anderen die entstehenden Lithiumhalogenide (bevorzugt  $\text{LiCl}$ ) relativ gut in THF löslich sind. So weist dieses Verfahren eine relativ niedrige Synthesekonzentration auf und führt zu Lösungen mit  
20 einem relativ hohen Gehalt an Halogenidverunreinigungen.

- Aus diesem Grunde werden Lösungen von  $\text{LiAlH}_4$  in THF so hergestellt, dass zuerst die Synthese von  $\text{LiAlH}_4$  in Diethylether durchgeführt wird. Dies hat den Vorteil, dass die Löslichkeit der Aluminiumhalogenide (bevorzugt  $\text{AlCl}_3$ ) in Diethylether relativ hoch ist und andererseits die Löslichkeit der  
25 entstehenden Lithiumhalogenide (bevorzugt  $\text{LiCl}$ ) in Diethylether relativ schlecht ist. Die erhaltene  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung in Diethylether wird anschließend zur Trockene eingedampft, und das feste  $\text{LiAlH}_4$ -Pulver wird im gewünschten

Lösungsmittel (z.B. THF oder THF/Toluol) aufgelöst. Von Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die thermische Belastung des  $\text{LiAlH}_4$  beim Eindampfen zu einer teilweisen Zersetzung führt:



- 5 Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist darin zu sehen, dass zunächst aus einer Lösung unter hohem Energieaufwand ein Feststoff hergestellt wird, der anschließend wieder gelöst wird.

- Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Diethylether freien  $\text{LiAlH}_4$ -Lösungen bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der
- 10 Technik beseitigt und insbesondere die Isolierung und Wiederauflösung von  $\text{LiAlH}_4$  vermeidet.

- Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von  $\text{LiAlH}_4$ -Lösungen, bei dem Lithiumhydrid mit einem Aluminiumhalogenid in Diethylether zu Lithiumaluminiumhydrid reagiert, das entstandene Lithiumhalogenid
- 15 abgetrennt wird, und wobei anschließend ein Lösungsmittel, dessen Komplexierungsenergie mit  $\text{LiAlH}_4$  größer ist als die Komplexierungsenergie von Diethylether mit  $\text{LiAlH}_4$ , zugesetzt wird, und der Diethylether destillativ entfernt wird.

- Als bevorzugte Lösungsmittel können Ether, wie z.B. Tetrahydrofuran (THF),
- 20 2-Methyltetrahydrofuran und Ether aus der Gruppe der Ethylglycolether (wie z.B. Monoglycol-dimethylether, Monoglycol-diethylether, Diglycol-dimethylether, Diglycol-diethylether oder Diglycol-dibutylether) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind THF und 2-Methyl-THF. Auch Amine, deren Komplexierungsenergie mit  $\text{LiAlH}_4$  höher ist als die Komplexierungsenergie
- 25 von Diethylether mit  $\text{LiAlH}_4$ , können eingesetzt werden. Gegebenenfalls müssen die Komplexierungsenergien von vorgesehenen Lösungsmitteln in Vorversuchen bestimmt werden.

Bevorzugt wird das Verfahren so durchgeführt, dass nach erfolgter Reaktion von  $\text{LiH}$  mit  $\text{AlX}_3$  (bevorzugt ist  $\text{X} = \text{Cl}$ ) in Diethylether die Syntheselösung bei bevorzugt 50 bis 70 °C, besonders bevorzugt 55 bis 65 °C, so viel Diethylether abdestilliert wird, dass bevorzugt eine ca. 20 %-ige Lösung von  $\text{LiAlH}_4$  in Diethylether entsteht. Die Destillation des Diethylethers wird anfangs bei der Siedetemperatur des Diethylethers durchgeführt. Im weiteren Verlauf der Destillation liegen die bevorzugten Temperaturen bei 40 bis 80 °C, besonders bevorzugt bei 55 bis 65 °C. Bevorzugt wird bei der Destillation Vakuum angelegt. Die erhaltene bevorzugte 20 %-ige Lösung entspricht einem Komplex von einem Mol  $\text{LiAlH}_4$  mit 2 Mol Diethylether. Anschließend wird das Lösungsmittel zugefügt. Bevorzugt wird mindestens eine der verbliebenen Diethylethermenge äquivalente Menge (auf Mol-Basis), besonders bevorzugt 2 bis 5 Mol-Äquivalente Lösungsmittel zugefügt. Der frei werdende Diethylether wird abdestilliert. Die Destillation wird bevorzugt unter Anlegen von Vakuum bei bevorzugten Temperaturen von 40 bis 80 °C, besonders bevorzugt 55 bis 65 °C, durchgeführt. Auf diese Weise erfährt das  $\text{LiAlH}_4$  nur eine vergleichsweise geringe thermische Belastung. Zur vollständigen Entfernung des Diethylethers kann solange Lösungsmittel nachgesetzt und abdestilliert werden, bis in der  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung kein Diethylether mehr nachweisbar ist. Auch kann von vornherein eine größere Menge Lösungsmittel zugesetzt werden. Das erhaltene Destillat (Diethylether und Lösungsmittel) kann nach Rektifikation wieder eingesetzt werden.

Die erhaltene 20 %-ige Lösung ist farblos und nahezu klar, Zersetzungsprodukte des  $\text{LiAlH}_4$  lassen sich nicht oder kaum nachweisen. Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel ist die 20 %-ige Lösung zwar viskos, in der Kälte (bis -20 °C) kristallisiert aber kein  $\text{LiAlH}_4$  aus, so dass eine solche Lösung kommerziell vertrieben werden kann. Auch kann eine 20 %-ige  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung mit einem Kohlenwasserstoff, wie z.B. Toluol (oder Xylol, Mesitylen, Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan) verdünnt werden. Der Kohlenwasserstoff kann auch bereits

zur Reaktionslösung aus  $\text{LiAlH}_4$  in Diethylether zugegeben werden. Bei der anschließenden Zugabe des Lösungsmittels (welches die höhere Komplexierungsenergie mit  $\text{LiAlH}_4$  aufweist) und der Abdestillation des Diethylethers stört der Kohlenwasserstoff nicht.

- 5 Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass sich  $\text{LiAlH}_4$ -  
Lösungen (mit einem anderen Lösungsmittel als Diethylether) direkt aus der  
Syntheselösung durch Lösungsmitteltausch herstellen lassen. Die  
energetisch ungünstige Isolierung des  $\text{LiAlH}_4$  durch thermische Trocknung  
und die damit verbundenen Verluste durch thermische Zersetzung werden in  
10 vorteilhafter Weise vermieden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

#### **Beispiel 1: Komplexierung von $\text{LiAlH}_4$ mit THF, Bestimmung der Komplexierungsenergien**

- In einem 0,8 -Liter-Reaktor wurden unter Stickstoffatmosphäre 4,0 g  $\text{LiAlH}_4$ -  
15 Pulver (103 mmol) in 222,5 g Toluol bei 20 °C vorgelegt. Zur Bestimmung  
der Wärmekapazität dieses Gemisches wurde mit einem Kalorimeter Typ  
RC1 der Firma Mettler-Toledo eine Temperaturrampe von 20 °C auf 25 °C  
gefahren und mittels elektrischer Kalibrierheizung kalibriert ( $C_p = 1,94$   
kJ/(kg\*K)). Dann wurden bei  $T_0 = 25$  °C innerhalb von 30 Minuten 15,3 g  
20 Diethylether (206 mmol) zudosiert und 30 Minuten nachreagiert.  
Anschließend wurden zu dieser Lösung innerhalb von 30 Minuten 14,9 g  
Tetrahydrofuran (206 mmol) zugefügt und 30 Minuten nachreagiert. Zur  
Bestimmung der Wärmekapazität des Gesamtgemisches aus  $\text{LiAlH}_4$ , Toluol,  
Diethylether und THF wurde eine Temperaturrampe von 25 °C auf 20 °C  
25 gefahren und mittels elektrischer Kalibrierheizung kalibriert ( $C_p = 1,97$   
kJ/(kg\*K)). Die rechnerisch ermittelten Komplexierungsenergien ergaben für  
den

1. Schritt (Diethyletherkomplexierung):  $\Delta H = - 34,1 \text{ kJ/mol LiAlH}_4$
2. Schritt (Tetrahydrofurankomplexierung):  $\Delta H = - 35,0 \text{ kJ/mol LiAlH}_4$ .

Das bereits durch Diethylether komplexierte  $\text{LiAlH}_4$  gab bei der Umsetzung mit THF weitere Energie ( $35,0 \text{ kJ/mol LiAlH}_4$ ) ab.

**5 Beispiel 2: Destillative Entfernung des Diethylethers aus einer Lösung von  $\text{LiAlH}_4$  in Diethylether und THF**

250 g der unter 1 bereiteten toluolhaltigen Lösung von  $\text{LiAlH}_4$  mit Diethylether und Tetrahydrofuran im molaren Verhältnis von 1 : 2 : 2 ( $\text{LiAlH}_4$  : Diethylether : THF) wurden im Ölbad ( $80^\circ\text{C}$ ) zunächst bei Normaldruck (Stickstoffatmosphäre) und anschließend im Vakuum (bis 150 mbar) destilliert. Es verblieben 169 g klare Lösung, die ein molares Verhältnis von Diethylether : THF von 0,1 : 1 zeigte. Es wurden nochmals 1,7 g THF (2,3 mmol) zugesetzt und erneut unter gleichen Bedingungen destilliert. In der erhaltenen Lösung ließ sich H-NMR spektroskopisch kein Diethylether mehr nachweisen.

**Beispiel 3: Umsolvatisieren einer  $\text{LiAlH}_4$  / Diethylether – Lösung mit THF**

149 g einer 21 %-igen Lösung von  $\text{LiAlH}_4$  in Diethylether (825 mmol  $\text{LiAlH}_4$  + 1650 mmol Diethylether) wurden im 500-ml-Doppelmantelreaktor bei Raumtemperatur mit 178 g THF (2475 mmol) versetzt, entsprechend einem Verhältnis von  $\text{LiAlH}_4$  : Diethylether : THF = 1 : 2 : 3 ). Die Lösung wurde unter Stickstoffatmosphäre bis zum Sieden erwärmt (Innentemperatur von  $60^\circ\text{C}$ ). Als bei dieser Temperatur kein Destillat mehr übergang, wurde Vakuum angelegt und der Druck allmählich auf 50 mbar abgesenkt. Die Destillation wurde beendet, als kein Destillat mehr übergang.

Nach Brechen des Vakuums mittels Stickstoff wurden 143 g einer klaren Lösung mit einem  $\text{LiAlH}_4$ -Gehalt von 20,9 Gew.-% erhalten. Im H-NMR

Spektrum war kein Diethylether mehr nachweisbar, das Molverhältnis von  $\text{LiAlH}_4$  : Tetrahydrofuran betrug 1 : 2.

**Beispiel 4: Herstellung einer 15 %-igen  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung in THF/Toluol**

- 123,1 g der Lösung von  $\text{LiAlH}_4$  in THF aus Beispiel 3 mit einem  $\text{LiAlH}_4$ -  
5 Gehalt von 677 mmol wurden mit 48,2 g Toluol versetzt. Die Lösung blieb klar und farblos. Der  $\text{LiAlH}_4$  -Gehalt lag bei 15 Gew.-%, das Molverhältnis von  $\text{LiAlH}_4$  : Tetrahydrofuran betrug 1 : 2.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von  $\text{LiAlH}_4$ -Lösungen, bei dem Lithiumhydrid mit einem Aluminiumhalogenid in Diethylether zu Lithiumaluminiumhydrid reagiert und das entstandene Lithiumhalogenid abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass anschließend ein Lösungsmittel, dessen Komplexierungsenergie mit  $\text{LiAlH}_4$  größer ist als die Komplexierungsenergie von Diethylether mit  $\text{LiAlH}_4$ , zugesetzt wird, und der Diethylether destillativ entfernt wird.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel ein oder mehrere Ether eingesetzt werden.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF), 2-Methyltetrahydrofuran oder ein Ether aus der Gruppe der Ethylglycolether (wie Monoglycol-dimethylether, Monoglycol-diethylether, Diglycol-dimethylether, Diglycol-diethylether oder Diglycol-dibutylether) eingesetzt wird.  
15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Aluminiumhalogenid  $\text{AlCl}_3$  eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Syntheselösung von  $\text{LiAlH}_4$  in Diethylether durch Abdestillation des Diethylethers eingeeengt wird.  
20
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine der verbleibenden Diethylethermenge mindestens äquivalente (auf Mol-Basis) Menge Lösungsmittel zugefügt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Abdestillation des Diethylethers unter Vakuum bei Temperaturen von 40 bis 80 °C erfolgt.  
25

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillation bei Temperaturen von 55 bis 65 °C erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung mit einem Kohlenwasserstoff verdünnt wird.



### **Zusammenfassung**

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von  $\text{LiAlH}_4$ -Lösungen, bei dem Lithiumhydrid mit einem Aluminiumhalogenid in Diethylether zu Lithiumaluminiumhydrid reagiert, das entstandene Lithiumhalogenid abgetrennt wird, und wobei anschließend ein Lösungsmittel, dessen Komplexierungsenergie mit  $\text{LiAlH}_4$  größer ist als die Komplexierungsenergie von Diethylether mit  $\text{LiAlH}_4$ , zugesetzt wird, und der Diethylether destillativ entfernt wird.